

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-278991

(43)Date of publication of application : 28.10.1997

(51)Int.Cl.

C08L 67/00

C08J 5/00

C08J 5/18

C08J 9/04

C08K 5/20

(21)Application number : 08-341905

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 20.12.1996

(72)Inventor : OBUCHI SEIJI  
KAWAGUCHI TATSUYA  
NAKADA TOMOYUKI  
WATANABE TAKAYUKI  
KITAHARA YASUHIRO  
SUZUKI KAZUHIKO  
AJIOKA MASANOBU

(30)Priority

Priority number : 07333533  
08 25602Priority date : 21.12.1995  
13.02.1996

Priority country : JP

JP

## (54) PRODUCTION OF ALIPHATIC POLYESTER MOLDED PRODUCT AND MOLDED PRODUCT PRODUCED THEREBY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject molded product having both transparency and crystallinity, excellent in biodegradability, and useful as a medical material, an optical material, etc., by molding an aliphatic polyester composition comprising a specific aliphatic polyester and a transparent filler and simultaneously or subsequently thermally treating the molded product.

SOLUTION: This method for producing an aliphatic polyester molded product comprises molding (A) an aliphatic polyester composition comprising (A1) an aliphatic polyester (e.g. polylactic acid, polybutylene succinate or a copolymer having a polylactic acid block and a polybutylene succinate block) having a property non producing a crystal on the fall of temperature from the melting point to the glass transition temperature at a rate of 10° C/min and (A2) a transparent filler comprising an aliphatic carboxylic acid amide, an aliphatic carboxylic acid salt, an aliphatic alcohol or an aliphatic carboxylic acid ester, and simultaneously or subsequently thermally treating the molded product. The components A1 and A2 in the component A are preferably added in amounts of 100 pts.wt. and (0.1-10) pts.wt., respectively.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

4

(10) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-278991

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

(51) Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/00	K J Y		C 0 8 L 67/00	K J Y
C 0 8 J 5/00	C F D		C 0 8 J 5/00	C F D
5/18	C F D		5/18	C F D
9/04	C F D		9/04	C F D
C 0 8 K 5/20			C 0 8 K 5/20	

審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願平8-341905

(22) 出願日 平成8年(1996)12月20日

(31) 優先権主張番号 特願平7-333533

(32) 優先日 平7(1995)12月21日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-25602

(32) 優先日 平8(1996)2月13日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 大淵 省二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 川口 辰也

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 中田 智之

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脂肪族ポリエステル成形体の製造方法及びそれにより製造された成形体

(57) 【要約】

【課題】 脂肪族ポリエステル成形体に、透明性と結晶性を同時に発現せしめること。

【解決手段】 脂肪族ポリエステルと脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族カルボン酸塩、脂肪族アルコール及び脂肪族カルボン酸エステルからなる40～300℃の融点を有する化合物群から選択された少なくとも一種の透明核剤を含有する脂肪族ポリエステル組成物を成形し、成形時又は成形後に結晶化することを特徴とする、透明性及び結晶性を併有する脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 融点からガラス転移温度まで10℃/分の速度で降温したときに結晶を生成しない性質を有する脂肪族ポリエステルと脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族カルボン酸塩、脂肪族アルコール及び脂肪族カルボン酸エステルからなる40～300℃の融点を有する化合物群から選択された少なくとも一種の透明核剤を含有する脂肪族ポリエステル組成物を成形し、成形時又は成形後に熱処理することを特徴とする、透明性及び結晶性を併有する脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【請求項2】 融点からガラス転移温度まで10℃/分の速度で降温したときに結晶を生成する性質を有する脂肪族ポリエステルと脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族カルボン酸塩、脂肪族アルコール及び脂肪族カルボン酸エステルからなる40～300℃の融点を有する化合物群から選択された少なくとも一種の透明核剤を含有する脂肪族ポリエステル組成物を成形することを特徴とする、透明性及び結晶性を併有する脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【請求項3】 脂肪族ポリエステル組成物における脂肪族ポリエステルと透明核剤の組成比が、脂肪族ポリエステル100重量部に対して、透明核剤0.1～10重量部である請求項1に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【請求項4】 脂肪族ポリエステル組成物における脂肪族ポリエステルと透明核剤の組成比が、脂肪族ポリエステル100重量部に対して、透明核剤0.1～10重量部である請求項2に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【請求項5】 脂肪族ポリエステルがポリ乳酸であり、透明核剤が脂肪族カルボン酸アミドである請求項3に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【請求項6】 脂肪族カルボン酸アミドがエチレンビスカブリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド及びm-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミドからなる群から選択された少なくとも一種である、請求項5に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【請求項7】 脂肪族ポリエステルがポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体である請求項3に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【請求項8】 透明核剤がパルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ペヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、エチレンビスカブリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド、m-キシリレ

ンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウム、エチレングリコールジステアレート及びステアリルアルコール、からなる群から選択された少なくとも一種である請求項7に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【請求項9】 脂肪族ポリエステルがポリブチレンサクシネートである請求項4に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【請求項10】 透明核剤がパルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ペヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、エチレンビスカブリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド、m-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウム、エチレングリコールジステアレート及びステアリルアルコール、からなる群から選択された少なくとも一種である請求項9に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【請求項11】 熱処理方法が、脂肪族ポリエステル組成物を一旦溶解した後、該脂肪族ポリエステル組成物の結晶化開始温度から結晶化終了温度迄の温度範囲に保温された金型内に充填し結晶化させることを特徴とする、請求項1、3、5乃至8の何れかに記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【請求項12】 熱処理方法が、脂肪族ポリエステル組成物の溶解物を、金型内で冷却固化して非晶性成形体を得た後、その成形体を該組成物のガラス転移温度から融点迄の温度範囲で結晶化することを特徴とする、請求項1、3、5乃至8の何れかに記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【請求項13】 請求項1乃至12の何れかに記載した製造方法により得られた脂肪族ポリエステル成形体。

【請求項14】 1mm厚のヘイズ値が30%以下の透明性及び結晶化度が10%以上である結晶性を有する、請求項13の脂肪族ポリエステル成形体。

【請求項15】 脂肪族ポリエステルと脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族アルコール及び脂肪族カルボン酸エステルからなる40～300℃の融点を有する化合物群から選択された少なくとも一種の透明核剤を含有する、透明性及び結晶性を併有する脂肪族ポリエステル成形体。

【請求項16】 脂肪族ポリエステルと透明核剤の組成比が、脂肪族ポリエステル100重量部に対して、透明核剤0.1～10重量部である請求項15に記載した脂肪族ポリエステル成形体。

【請求項17】 脂肪族ポリエステルがポリ乳酸である、請求項16に記載した脂肪族ポリエステル成形体。

【請求項 18】 脂肪族ポリエステルがポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体及び／又はポリブチレンサクシネートである請求項 16 に記載した脂肪族ポリエステル成形体。

【請求項 19】 透明核剤が脂肪族カルボン酸アミドである請求項 17 に記載した成形体。

【請求項 20】 脂肪族カルボン酸アミドが、エチレンビスカプリン酸アミド、エチンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、*m*-キシリレンビスステアリン酸アミド、*m*-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミドからなる群から選択された少なくとも一種の化合物である請求項 19 に記載した成形体。

【請求項 21】 透明核剤が、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ペヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、*N*-オレイルパルミチン酸アミド、*N*-ステアリルエルカ酸アミド、エチレビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、*m*-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウム、エチレングリコールジステアレート及びステアリルアルコールからなる群から選択された少なくとも一種の化合物である請求項 18 に記載した成形体。

【請求項 22】 透明性が、1mm厚のヘイズ値が 30 %以下であり、かつ、結晶化度が 10 %以上である請求項 15 乃至 21 の何れかに記載した成形体。

【請求項 23】 パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ペヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、*N*-オレイルパルミチン酸アミド、*N*-ステアリルエルカ酸アミド、エチレビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、*m*-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウム、エチレングリコールジステアレート及びステアリルアルコールからなる群から選択された少なくとも一種の化合物を、脂肪族ポリエステル用透明核剤として使用する方法。

【請求項 24】 エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、*m*-キシリレンビスステアリン酸アミド及び*m*-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミドからなる群から選択された少なくとも一種の化合物を、融点からガラス転移温度まで 10℃/分の速度で降温したときに結晶を生成しない性質を有する脂肪族ポリエステル用透明核剤として使用する方法。

【請求項 25】 エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、*m*-キシリレンビスステアリン酸アミド及び*m*-

キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミドからなる群から選択された少なくとも一種の化合物を、ポリ乳酸用透明核剤として使用する方法。

【請求項 26】 パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ペヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、*N*-オレイルパルミチン酸アミド、*N*-ステアリルエルカ酸アミド、エチレビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、*m*-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウム、エチレングリコールジステアレート及びステアリルアルコールからなる群から選択された少なくとも一種の化合物を、融点からガラス転移温度まで 10℃/分の速度で降温したときに結晶を生成する性質を有する脂肪族ポリエステル用透明核剤として使用する方法。

【請求項 27】 パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ペヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、*N*-オレイルパルミチン酸アミド、*N*-ステアリルエルカ酸アミド、エチレビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、*m*-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウム、エチレングリコールジステアレート及びステアリルアルコールからなる群から選択された少なくとも一種の化合物を、ポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体及び／又はポリブチレンサクシネート用透明核剤として使用する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、脂肪族ポリエステルと脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族カルボン酸塩、脂肪族アルコール及び脂肪族カルボン酸エステルからなる 40～300℃の融点を有する化合物群から選択された少なくとも一種である透明核剤を含有し、透明性と結晶性を併有する成形体を製造する方法、並びに、それにより製造された成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近、汎用プラスチックは使用後廃棄する際、ゴミの量を増すうえに、自然環境下で殆ど分解されないために、埋設処理しても、半永久的に地中に残留し、また投棄されたプラスチック類により、景観が損なわれ海洋生物の生活環境が破壊されるなどの問題が起こっている。これに対し、熱可塑性で分解性を有するポリマーとして、ポリ乳酸のようなポリヒドロキシカルボン酸や、ポリブチレンサクシネートのような脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸から誘導される脂肪族

ポリエステル等が開発されてきた。これらのポリマーは、動物の体内で数カ月から1年以内に100%分解し、また、土壌や海水中に置かれた場合、湿った環境下では数週間で分解を始め、約1年から数年で消滅し、さらに分解生成物は、人体に無害な乳酸と二酸化炭素と水になるという特性を有していることから、医療用材料や汎用樹脂の代替物として注目をあびつつある。

【0003】一方、近年、エレクトロニクス、メカトロニクス、オプトエレクトロニクス、レーザー（光通信、CD、CD-ROM、CD-R、LD、DVD、光磁気記録等も含む。）、液晶、光学、オフィスオートメーション（OA）、ファクトリーオートメーション等の分野における技術開発の飛躍的進展に伴い、透明なプラスチックフィルムの需要が増し、その用途も飛躍的に拡大しつつある。その用途の具体例としては、例えば、オーバーヘッドプロジェクター用フィルム、製版用フィルム、トレーシングフィルム、食品ラッピングフィルム、農業用フィルム等の用途が挙げられる。高機能な用途の具体例としては、例えば、透明導電性フィルム（例えば、コンピューター入力画面タッチパネル等）、熱線反射フィルム、液晶ディスプレイ用フィルム、液晶ディスプレイ用偏光フィルム、PCB（プリント回路基盤）等が挙げられる。

【0004】従来これらの用途に、ガラス、アクリル（ポリメチルメタクリレート、PMMA）、ポリカーボネート（PC）等の可撓性（フレキシビリティ）の低い硬質なフィルムが使用されてきたが、最近では、これらの用途においても、可撓性、成形容易性、耐熱性等に優れた透明フィルムでの代替が必要とされる傾向にある。このような代替需要の一部には、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムで応じることが可能である。しかしながら、例えば、分解性が要求されるような用途には、PETでは問題となる場合がある。このような背景から、透明フィルムの技術分野においては、透明性/耐熱性（結晶性）/分解性を併有する透明フィルムの果たす意義は大きいことが予想される。

【0005】ところで、分解性、熱可塑性ポリマーであるポリ乳酸や乳酸と他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸及び/又は脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸のコポリマー等の脂肪族ポリエステル成形体（例えば、3次元的形状を有するボトル等の成形品、2次元的形状を有する未延伸のフィルムやシート、1次元的形状を有する未延伸のフィラメントや糸）は、通常、成形直後は、非晶性であり、光を散乱する原因となる光の波長と同程度以上の大きさの結晶が殆ど存在しないので透明である。しかしながら、この透明な成形体は、通常、非晶性であるがゆえに、耐熱性に劣る。例えば、非晶性ポリ乳酸容器は、透明性に優れているが耐熱性が低く、熱湯又は電子レンジを使用することができず、用途が限定されていた。このため、耐熱性を向上させるために、成

形加工時に結晶化温度付近に保持した金型内に充填するか、又は成形後に非晶性の成形品を熱処理（アニール）する等の熱処理して、結晶化度をあげると、通常、光を散乱する原因となる光の波長と同程度以上の大きさの結晶（例えば、球晶）が急速に成長して、結晶を可視光の波長以上の大きさまで成長せしめ、成形体は不透明となってしまう。

【0006】このように、従来の技術によったのでは、ポリ乳酸や乳酸と他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸及び/又は脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸のコポリマー等の脂肪族ポリエステルの成形体に、透明性と結晶性を同時に付与することは、あたかも二律背反のごとく、困難であった。また、脂肪族ポリエステルにおいて、例えば、ポリブチレンサクシネート等の結晶性の脂肪族ポリエステルは、通常、成形直後は結晶性であり、耐熱性に優れているが、光を散乱する原因となる光の波長と同程度以上の大きさの結晶が存在するので不透明である。このような結晶性の不透明な脂肪族ポリエステルの成形体に透明性を付与する技術は今まで知られていない。すなわち、従来の技術によったのでは、脂肪族ポリエステルの成形体に、透明性と結晶性を同時に付与することは困難であり、さらには脂肪族ポリエステルの成形体に、透明性と結晶性（耐熱性）を併有するものはないのが実情であった。

【0007】一方、汎用樹脂に関する技術分野においては、透明核剤（透明化結晶核剤）を添加することにより、球晶の成長を制御し、成形体に透明性を同時に付与する技術が知られている。透明核剤は、結晶について、「大きさ」における過大な成長を抑制する作用、「数」における増大作用、「結晶化速度」における促進作用等があるとされている。その具体例としては、例えば、ポリプロピレン樹脂にソルビトール誘導体を添加してポリプロピレン樹脂成形体に透明性を付与する技術や、ポリエチレンテレフタレートの結晶化速度を促進するため、テレフタル酸とレゾルシンを主な構成単位とする芳香族ポリエステル微粉末を添加する方法等を挙げることができる。しかしながら、脂肪族ポリエステルに関する技術分野においては、透明核剤により、結晶について、「大きさ」において過大な成長を抑制し、「数」において増大させ、「結晶化速度」において促進させ、ひいては、成形体に透明性と結晶性を同時に付与する技術は知られていない。

【0008】〔透明核剤の作用メカニズム〕結晶性樹脂成形体における透明核剤による透明性発現のメカニズムは必ずしも明かではない。また、本発明は、特定のメカニズムや仮説に拘束されるものではない。透明核剤を添加して、結晶性樹脂成形体の透明化を図る場合には、通常、結晶成長の条件（例えば、結晶化温度、結晶化時間等）を、適切に設定する必要がある。結晶性樹脂成形体における透明核剤による透明性発現のメカニズムは、例

えば、以下のようなモデルにより説明することも可能である。

【0009】■ 透明核剤を添加しない結晶性樹脂成形体のモデル

透明核剤を添加せずに、樹脂成形体を結晶化した場合に、透明核剤を添加した場合と比較して、結晶成長の足がかりとなる結晶核が少ないので、相対的に少数の球晶が生成し、結果として、ひとつひとつの球晶の大きさは相対的に圧倒的に大きなものになってしまう。すなわち、単位体積当たりについて、透明核剤を添加した場合と比較すると、同じ結晶化度であっても、大きな結晶が相対的に少数生成し、結果として、可視光の波長と同程度以上の大きさの結晶が生成するため、可視光を散乱して直進させないため、透明核剤を添加しない結晶性樹脂成形体は、不透明になってしまう。

【0010】■ 透明核剤を添加した結晶性樹脂成形体のモデル

透明核剤を添加して、樹脂成形体を結晶化した場合に、透明核剤が結晶成長の足がかりとなる結晶核となるので、透明核剤を添加しない場合と比較して、相対的に圧倒的に多数の結晶が生成し、結果として、ひとつひとつの結晶の大きさは、相対的に圧倒的に小さなものとすることができる。すなわち、単位体積当たりについて、透明核剤を添加しない場合と比較すると、同じ結晶化度であっても、小さな結晶が相対的に圧倒的に多数生成し、結果として、可視光の波長よりもかなり小さな大きさの結晶が生成するため、可視光を散乱せずに直進させるため、透明核剤を添加した結晶性樹脂成形体を、透明とすることができる。

【0011】[脂肪族ポリエステル] 脂肪族ポリエステルに添加剤を添加する技術分野においては、例えば、以下のような技術が知られている。

【0012】特開平 6-299054 号には、ポリ乳酸又は乳酸とヒドロキシカルボン酸とのコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物からなるペレット 100 重量部に、高級脂肪酸のビスアミド（例；エチレンビスステアリン酸アミド）及び高級脂肪酸の金属塩（例；ステアリン酸カルシウム）0.001～0.05 重量部を添加することにより、軟化したペレットに、耐ブロッキング性又は滑り性を付与する技術が開示されている。ここで、0.001～0.05 重量部という数値限定は、最適な耐ブロッキング性又は滑り性を発現させるという点で、臨界的意義がある。すなわち、0.05 重量部を超えると、ペレット同士のスリップを生じ、成形性が著しく低下する。この発明と本発明は、以下の 2 点で対照をなす。

(1) この発明は、ペレットに添加剤（滑剤又は耐ブロッキング剤）を添加しペレットの表面に付着させ、その効果は成形時のペレットが固体状態から熔融する時に発揮されるのに対して、本発明は、重合体成分に添加剤（透

明核剤）を均一に熔融混合し、その効果は熔融状態から固化結晶化する時、あるいは固化した後に結晶化する時に発揮されるものである。

(2) この発明は、ペレットに添加剤（滑剤又は耐ブロッキング剤）を相対的に少量（0.05 重量部以下）添加するのに対して、本発明は、重合体成分に添加剤（透明核剤）を相対的に多量（通常 1%）添加する。

(3) この発明は、非晶性の成形体を得る方法であるのに対し、本発明は、結晶性の成形体を得る方法である。

10 【0013】特開平 8-27363 号には、ポリ乳酸又は乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物 100 重量部に、脂肪酸、脂肪酸アミド又は脂肪酸と脂肪酸アミドの混合物を 0.051～1.0 重量部とを熔融混練し、射出成形することを特徴とする生分解性乳酸系ポリマーの成形方法が開示されている。ポリ乳酸又は乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物は、必ずしも離型性がよくなく、場合により、離型剤を必要とする。特に、一度の成形で多数個の成形体を製造するような射出成形において、生産性を低下させないためには、特に離型性が問題となる。しかしながら、一般的な離型剤は、成形体の透明性や強度を低下させてしまうという問題があった。この発明は、ポリ乳酸又は乳酸とヒドロキシカルボン酸のコポリマーを主成分とする熱可塑性ポリマー組成物に、脂肪酸及び／又は脂肪酸アミドを所定量配合し、熔融混練の後、射出成形することにより、成形体に、非晶状態における透明性及び強度を維持しつつ、優れた離型性を付与することにより、このような問題を解決する技術である。この発明と本発明とは、以下の 2 点で対照をなす。

(1) この発明は、成形後において、結晶化しないことが必須構成要素であるのに対して、本発明は、非晶性のポリ乳酸の場合、成形時又は成形後において、所定の条件で結晶化することが必須構成要素である。

35 (2) この発明は、特に、一度の成形で多数個の成形体を製造するような射出成形に有効であるのに対して、本発明は、射出成形のみならず、他の成形法においても有効である。

40 【0014】欧州特許公開公報 683207 号には、L-乳酸比率が 75% 以上である L-乳酸系ポリマー 80～95 重量%と、多価アルコールエステル及びヒドロキシ多価カルボン酸エステルからなる群より選ばれた可塑剤 5～20 重量%の混合物 100 重量部と、 $\text{SiO}_2$  90% 以上含有し、平均粒径 7～50 nm の耐ブロッキング剤 0.1～5 重量部と滑剤 0.1～2 重量部からなる L-乳酸系ポリマー組成物を、40～65℃ で加熱処理することにより結晶化し、その後成形して、成形体を製造する技術が開示されている。L-乳酸比率が 75% 以上である L-乳酸ポリマーは、ガラス転移点が高い（例：ポリ乳酸は、約 58℃）ので、ペレットとして、

ホッパーから成形工程に供給しようとする、ホッパー下部等で、熱と圧力により、軟化したペレットの表面同士が相互に融着し、クラスター状に固まりとなってしまうという問題があった。このような熱融着したペレットをそのまま成形工程に供給すると、成形体の品質（成形加工の容易さ、透明性、強度、柔軟性、外観、平滑性等）の低下を招来するという問題があった。この発明は、L-乳酸比率が75%以上であるL-乳酸ポリマーに、特定の化合物を少量添加混合してペレット化することにより、ペレットに耐ブロッキング性及び滑り性を付与し、さらには、このペレットを熱処理して結晶化することにより耐熱性を付与し、表面融着しにくいペレットとすることにより、このような問題を解決する技術である。この発明と本発明は、以下の点で対照をなす。

(1) この発明は、ペレットに添加剤（滑剤又は耐ブロッキング剤）を添加しペレットの表面に付着させ、さらには熱処理し、その効果は成形時のペレットが固体状態から熔融する時に発揮されるのに対して、本発明は、重合体成分に添加剤（透明核剤）を均一に熔融混合し、その効果は熔融状態から固化結晶化する時、あるいは固化した後結晶化する時に発揮されるものである。

(2) この発明は、成形前において、熱処理することが必須構成要素であるのに対して、本発明は、非晶性のL-乳酸ポリマーの場合、成形時又は成形後において、所定の条件で結晶化することが必須構成要素である。

(3) この発明は、耐ブロッキング性を付与するために耐ブロッキング剤（例： $\text{SiO}_2$ ）が必須構成要素であるのに対して、本発明では、耐ブロッキング剤が必須構成要素ではない。

【0015】上述の如く、従来の技術によったのでは、ポリ乳酸や乳酸と他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸及び／又は脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸のコポリマー等の脂肪族ポリエステル成形体に、透明性と結晶性を同時に付与することは、あたかも二律背反のごとく、困難であった。

【0016】本発明者らは、脂肪族ポリエステルの成形体に、透明性と結晶性を同時に発現せしめることは、極めて有意義な解決課題であると想到した。本発明者らによるこのような問題の所在の把握は、従来、当業者によつては、まったく認識されてこなかった。本発明者らは、このような観点から、実際にポリ乳酸や乳酸と他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸及び／又は脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸のコポリマー等の脂肪族ポリエステルに、透明核剤として、ポリプロピレン樹脂用の透明核剤であるソルビトール誘導体や、リン系の核剤、タルク、超微粒子径（1～数十nm）シリカ、乳酸カルシウムあるいは安息香酸ナトリウム等を使用して射出成形を試みたが、これらのみでは、これら脂肪族ポリエステルに、透明性と結晶性を同時に付与せしめることはできなかった。このように、ポリ乳酸や乳酸と他の脂

肪族ヒドロキシカルボン酸及び／又は脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸のコポリマー等の脂肪族ポリエステルに関しては、一般的な射出成形、ブロー成形、圧縮成形等の成形技術において、成形時又は成形の前後において、公知公用の透明核剤を用いても、透明性と結晶性（耐熱性）を同時発現することは困難であった。

【0017】

【課題を解決しようとする課題】本発明は、透明性と結晶性（耐熱性）とを同時に有する、ポリ乳酸をはじめとする脂肪族ポリエステルの成形体を得ることを課題とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、ある特定の化合物を脂肪族ポリエステルに添加し、成形時又は成形後に、成形体を結晶化させることにより、透明性と結晶性（耐熱性）を併有する成形体を得られることを見いだし、本発明を完成するに至った。本発明は、以下の【1】～【27】に記載した事項により特定される。

【0019】【1】 融点からガラス転移温度まで10℃/分の速度で降温したときに結晶を生成しない性質を有する脂肪族ポリエステルと脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族カルボン酸塩、脂肪族アルコール及び脂肪族カルボン酸エステルからなる40～300℃の融点を有する化合物群から選択された少なくとも一種の透明核剤を含有する脂肪族ポリエステル組成物を成形し、成形時又は成形後に熱処理することを特徴とする、透明性及び結晶性を併有する脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【0020】【2】 融点からガラス転移温度まで10℃/分の速度で降温したときに結晶を生成する性質を有する脂肪族ポリエステルと脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族カルボン酸塩、脂肪族アルコール及び脂肪族カルボン酸エステルからなる40～300℃の融点を有する化合物群から選択された少なくとも一種の透明核剤を含有する脂肪族ポリエステル組成物を成形することを特徴とする、透明性及び結晶性を併有する脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【0021】【3】 脂肪族ポリエステル組成物における脂肪族ポリエステルと透明核剤の組成比が、脂肪族ポリエステル100重量部に対して、透明核剤0.1～10重量部である【1】に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【0022】【4】 脂肪族ポリエステル組成物における脂肪族ポリエステルと透明核剤の組成比が、脂肪族ポリエステル100重量部に対して、透明核剤0.1～10重量部である【2】に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【0023】【5】 脂肪族ポリエステルがポリ乳酸であり、透明核剤が脂肪族カルボン酸アミドである【3】

に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【0024】[6] 脂肪族カルボン酸アミドがエチレンビスカブリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド及びm-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミドからなる群から選択された少なくとも一種である、[5]に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【0025】[7] 脂肪族ポリエステルがポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体である[3]に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【0026】[8] 透明核剤がパルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ペヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、エチレンビスカブリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド、m-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウム、エチレングリコールジステアレート及びステアリルアルコール、からなる群から選択された少なくとも一種である[7]に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【0027】[9] 脂肪族ポリエステルがポリブチレンサクシネートである[4]に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【0028】[10] 透明核剤がパルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ペヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、エチレンビスカブリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド、m-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウム、エチレングリコールジステアレート及びステアリルアルコール、からなる群から選択された少なくとも一種である[9]に記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【0029】[11] 熱処理方法が、脂肪族ポリエステル組成物を一旦熔融した後、該脂肪族ポリエステル組成物の結晶化開始温度から結晶化終了温度迄の温度範囲に保温された金型内に充填し結晶化させることを特徴とする、[1]、[3]、[5]乃至[8]の何れかに記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【0030】[12] 熱処理方法が、脂肪族ポリエステル組成物の熔融物を、金型内で冷却固化して非晶性成形体を得た後、その成形体を該組成物のガラス転移温度

から融点迄の温度範囲で結晶化することを特徴とする、[1]、[3]、[5]乃至[8]の何れかに記載した脂肪族ポリエステル成形体の製造方法。

【0031】[13] [1]乃至[12]の何れかに記載した製造方法により得られた脂肪族ポリエステル成形体。

【0032】[14] 1mm厚のヘイズ値が30%以下の透明性と結晶化度が10%以上である結晶性を有する、[13]の脂肪族ポリエステル成形体。

【0033】[15] 脂肪族ポリエステルと脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族アルコール及び脂肪族カルボン酸エステルからなる40~300℃の融点を有する化合物群から選択された少なくとも一種の透明核剤を含有する、透明性と結晶性を併有する脂肪族ポリエステル成形体。

【0034】[16] 脂肪族ポリエステルと透明核剤の組成比が、脂肪族ポリエステル100重量部に対して、透明核剤0.1~10重量部である[15]に記載した脂肪族ポリエステル成形体。

【0035】[17] 脂肪族ポリエステルがポリ乳酸である、[16]に記載した脂肪族ポリエステル成形体。

【0036】[18] 脂肪族ポリエステルがポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体及び/又はポリブチレンサクシネートである[16]に記載した脂肪族ポリエステル成形体。

【0037】[19] 透明核剤が脂肪族カルボン酸アミドである[17]に記載した成形体。

【0038】[20] 脂肪族カルボン酸アミドが、エチレンビスカブリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド、m-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミドからなる群から選択された少なくとも一種の化合物である[19]に記載した成形体。

【0039】[21] 透明核剤が、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ペヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、エチレンビスカブリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウム、エチレングリコールジステアレート及びステアリルアルコールからなる群から選択された少なくとも一種の化合物である[18]に記載した成形体。

【0040】[22] 透明性が、1mm厚のヘイズ値が30%以下であり、かつ、結晶化度が10%以上である[15]乃至[21]の何れかに記載した成形体。



【0041】[23] パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、エチレビスカブリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウム、エチレングリコールジステアレート及びステアリルアルコールからなる群から選択された少なくとも一種の化合物を、脂肪族ポリエステル用透明核剤として使用する方法。

【0042】[24] エチレンビスカブリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド及びm-キシリレンビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミドからなる群から選択された少なくとも一種の化合物を、融点からガラス転移温度まで10℃/分の速度で降温したときに結晶を生成しない性質を有する脂肪族ポリエステル用透明核剤として使用する方法。

【0043】[25] エチレンビスカブリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド及びm-キシリレンビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミドからなる群から選択された少なくとも一種の化合物を、ポリ乳酸用透明核剤として使用する方法。

【0044】[26] パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、エチレビスカブリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウム、エチレングリコールジステアレート及びステアリルアルコールからなる群から選択された少なくとも一種の化合物を、融点からガラス転移温度まで10℃/分の速度で降温したときに結晶を生成する性質を有する脂肪族ポリエステル用透明核剤として使用する方法。

【0045】[27] パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ベヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、エチレビスカブリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、m-キシリレンビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウム、エチレングリコールジステアレート及びステアリルアルコールから

なる群から選択された少なくとも一種の化合物を、ポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体及び/又はポリブチレンサクシネート用透明核剤として使用する方法。

05 【0046】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【脂肪族ポリエステル】本発明において、脂肪族ポリエステルは、脂肪族ヒドロキシカルボン酸のホモポリマー（例えば、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリカブロン酸等）及びコポリマー（例えば、乳酸とグリコール酸のコポリマー、乳酸とカブロン酸のコポリマー等）、脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸のホモポリマー（例えば、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンアジペート等）及びコポリマー（例えば、ブタンジオールとコハク酸及びアジピン酸のコポリマー、エチレングリコール及びブタンジオールとコハク酸のコポリマー等）、脂肪族ヒドロキシカルボン酸と脂肪族多価アルコール及び脂肪族多価カルボン酸からなるコポリマー（例えば、ポリ乳酸とポリブチレンサクシネートのブロックコポリマー）、及びそれらの混合物を包含する。又、混合物の場合、相溶化剤を含有してもよい。脂肪族ポリエステルがコポリマーの場合、コポリマーの配列の様式は、ランダム共重合体、交替共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれの様式でもよい。さらに、これらは少なくとも一部が、キシリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート等のような多価イソシアネートやセルロース、アセチルセルロースやエチルセルロース等のような多糖類等の架橋剤で架橋されたものでもよく、少なくとも一部が、線状、環状、分岐状、星形、三次元網目構造、等のいずれの構造をとってもよく、何ら制限はない。

【0047】本発明の脂肪族ポリエステルにおいて、ポリ乳酸、特にポリ-L-乳酸、ポリカブロン酸、特にポリ-ε-カブロン酸、ポリ乳酸とポリ-6-ヒドロキシカブロン酸のブロックコポリマー、特にポリ-L-乳酸とポリ-6-ヒドロキシカブロン酸のブロックコポリマー、ポリブチレンサクシネート、ポリ乳酸とポリブチレンサクシネートのブロックコポリマー、特にポリ-L-乳酸とポリブチレンサクシネートのブロックコポリマーが好ましい。ない。

【0048】【脂肪族ヒドロキシカルボン酸】本発明において脂肪族ポリエステルを構成する脂肪族ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、例えば、グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカブロン酸等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。また脂肪族ヒドロキシカルボン酸が不斉炭素を有する場合、L体、D体、及びその混合物、すなわち、ラセミ体であってもよい。

【0049】〔脂肪族多価カルボン酸及びその無水物〕  
本発明において脂肪族ポリエステルを構成する脂肪族多  
価カルボン酸の具体例としては、例えば、シュウ酸、コ  
ハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン  
酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカ  
ン二酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸等及びそ  
の無水物等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以  
上の混合物であってもよい。

【0050】〔脂肪族多価アルコール〕本発明において  
脂肪族ポリエステルを構成する脂肪族多価アルコールの  
具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチ  
レングリコール、トリエチレングリコール、プロピレン  
グリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタン  
ジオール、1, 4-ブタンジオール、3-メチル-1,  
5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、  
1, 9-ノナンジオール、ネオペンチルグリコール、テ  
トラメチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメ  
タノール等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以  
上の混合物であってもよい。

【0051】〔多糖類〕多糖類の具体例としては、例え  
ば、セルロース、硝酸セルロース、酢酸セルロース、メ  
チルセルロース、エチルセルロース、セルロイド、ビス  
コースレーヨン、再生セルロース、セロハン、キュブ  
ラ、銅アンモニオレーヨン、キュプロファン、ベンベル  
グ、ヘミセルロース、デンプン、アミロペクチン、デキ  
ストリン、デキストラン、グリコーゲン、ペクチン、キ  
チン、キトサン、アラビアガム、グァーガム、ローカス  
トビーンガム、アカシアガム、等、及びこれらの誘導体  
が挙げられるが、特にアセチルセルロース、エチルセル  
ロースが好的に用いられる。これらは、一種類又は二種  
類以上の混合物であってもよい。

【0052】〔脂肪族ポリエステルの分子量〕本発明に  
おいて使用する脂肪族ポリエステルの分子量は、目的と  
する用途、例えば包装材及び容器などの成形体にした場  
合に、実質的に充分な機械物性を示すものであれば、そ  
の分子量は、特に制限されない。脂肪族ポリエステルの  
分子量としては、一般的には、重量平均分子量として、  
1~500万が好ましく、3~300万がより好まし  
く、5~200万がより好ましく、7~100万がさら  
に好ましく、9~50万が最も好ましい。一般的には、  
重量平均分子量が1万より小さい場合、機械物性が充分  
でなかったり、逆に分子量が500万より大きい場合、  
取扱いが困難となったり不経済となったりする場合があ  
る。本発明において使用する脂肪族ポリエステルの重量  
平均分子量及び分子量分布は、その製造方法において、  
溶媒の種類、触媒の種類及び量、反応温度、反応時間、  
共沸により留出した溶媒の処理方法、反応系の溶媒の脱  
水の程度等の反応条件を適宜選択することにより所望の  
ものに制御することができる。

【0053】〔脂肪族ポリエステルの製造方法〕本発明

のポリエステル製造方法は、特に制限されない。例え  
ば、ポリ乳酸及び構造単位に乳酸を有する脂肪族ポリエ  
ステルの製造方法の具体例としては、特開平6-653  
60号に開示されている方法を参考した、後述の製造例  
2に示すような方法が挙げられる。すなわち、乳酸及び  
/又は乳酸以外のヒドロキシカルボン酸を、あるいは脂  
肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を、有機溶媒及び触  
媒の存在下、そのまま脱水縮合する直接脱水縮合法であ  
る。構造単位に乳酸を有する脂肪族ポリエステルの製造  
方法の他の参考例としては、例えば、特開平7-173  
266号に開示されている方法を参考した、後述の製造  
例3~6に示すような方法が挙げられる。すなわち、少  
なくとも2種類の脂肪族ポリエステルのホモポリマーを  
重合触媒の存在下、共重合並びにエステル交換反応させ  
る方法である。ポリ乳酸の製造方法の他の具体例とし  
ては、例えば、米国特許第2, 703, 316号に開示さ  
れている方法を参考にした、後述の製造例1に示すよう  
な方法が挙げられる。すなわち、乳酸及び/又は乳酸以  
外のヒドロキシカルボン酸を、一旦、脱水し環状二量体  
とした後に、開環重合する間接重合法である。

【0054】〔脂肪族カルボン酸アミド〕本発明で用い  
られる脂肪族カルボン酸アミドとしては、通常アミド結  
合と呼ばれる結合を有する化合物であり、融点が40~  
300℃の脂肪族カルボン酸アミドであれば、特に制限  
されない。本発明方法における脂肪族カルボン酸アミド  
としては、脂肪族モノカルボン酸アミド類、N-置換脂  
肪族モノカルボン酸アミド類、脂肪族ビスカルボン酸ア  
ミド類、N-置換脂肪族カルボン酸ビスアミド類、N-  
置換尿素類が挙げられる。

【0055】脂肪族カルボン酸アミドの具体例として  
は、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、オレイン  
酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ペ  
ニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステア  
リン酸アミドのような脂肪族モノカルボン酸アミド類；  
N-オレイルパルミチン酸アミド、N-オレイルオレ  
イン酸アミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N-ス  
テアリルオレイン酸アミド、N-ステアリルステアリン  
酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、メチロール  
ステアリン酸アミド、メチロールペニン酸アミドのよ  
うなN-置換脂肪族モノカルボン酸アミド類；メチレン  
ビスステアリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミ  
ド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスオレ  
イン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチ  
レンビスエルカ酸アミド、エチレンビスペニン酸アミ  
ド、エチレンビスイソステアリン酸アミド、エチレンビ  
スヒドロキシステアリン酸アミド、ブチレンビスステア  
リン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、  
ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチ  
レンビスペニン酸アミド、ヘキサメチレンビスヒドロキ  
システアリン酸アミド、m-キシリレンビスステアリン

酸アミド、*m*-キシリレンビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミドのような脂肪族ビスカルボン酸アミド類；*N*、*N'*-ジオレイルセバシン酸アミド、*N*、*N'*-ジオレイルアジピン酸アミド、*N*、*N'*-ジステアリルアジピン酸アミド、*N*、*N'*-ジステアリルセバシン酸アミド、*N*、*N'*-ジステアリルイソフタル酸アミド、*N*、*N'*-ジステアリルテレフタル酸アミドのような*N*-置換脂肪族カルボン酸ビスアミド類；*N*-ブチル-*N'*-ステアリル尿素、*N*-プロピル-*N'*-ステアリル尿素、*N*-ステアリル-*N'*-ステアリル尿素、*N*-フェニル-*N'*-ステアリル尿素、キシリレンビスステアリル尿素、トリレンビスステアリル尿素、ヘキサメチレンビスステアリル尿素、ジフェニルメタンビスステアリル尿素、ジフェニルメタンビスラウリル尿素のような*N*-置換尿素類が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。脂肪族ポリエステルがポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体やポリブチレンサクシネートの場合は、脂肪族モノカルボン酸アミド類、*N*-置換脂肪族モノカルボン酸アミド類、脂肪族ビスカルボン酸アミド類が好適に用いられ、特に、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、エルカ酸アミド、ペヘニン酸アミド、リシノール酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、*N*-オレイルパルミチン酸アミド、*N*-ステアリルエルカ酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、*m*-キシリレンビスステアリン酸アミド、*m*-キシリレンビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミドが好適に用いられる。又、脂肪族ポリエステルがポリ乳酸の場合は、脂肪族ビスカルボン酸アミド類が好適に用いられ、特に、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、*m*-キシリレンビスステアリン酸アミド、*m*-キシリレンビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミドが好適に用いられる。

【0056】〔脂肪族カルボン酸塩〕本発明で透明核剤として用いる脂肪族カルボン酸塩としては、融点が40℃～300℃の脂肪族カルボン酸塩であれば、特に制限されない。本発明で使用する脂肪族カルボン酸塩は下記一般式(1)に示される化合物を包含する。

【0057】

【化1】  $R-COOM$  (1)

(*R*は、炭素原子数10～40の、飽和若しくは不飽和又は直鎖若しくは分岐の炭化水素基であり、*M*は、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、ベリリウム、バリウム、銅、ニッケル、鉛、タリウム、亜鉛及び銀である。)

脂肪族カルボン酸塩の具体例としては、例えば、ラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸カリウム、ラウリン酸水素カリウム、ラウリン酸マグネシウム、ラウリン酸カルシ

ウム、ラウリン酸亜鉛、ラウリン酸銀等のラウリン酸塩；ミリスチン酸リチウム、ミリスチン酸ナトリウム、ミリスチン酸水素カリウム、ミリスチン酸マグネシウム、ミリスチン酸カルシウム、ミリスチン酸亜鉛、ミリスチン酸銀等のミリスチン酸塩；パルミチン酸リチウム、パルミチン酸カリウム、パルミチン酸マグネシウム、パルミチン酸カルシウム、パルミチン酸亜鉛、パルミチン酸銅、パルミチン酸鉛、パルミチン酸タリウム、パルミチン酸コバルト等のパルミチン酸塩；オレイン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム、オレイン酸マグネシウム、オレイン酸カルシウム、オレイン酸亜鉛、オレイン酸銅、オレイン酸ニッケル等のオレイン酸塩；ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸タリウム、ステアリン酸鉛、ステアリン酸ニッケル、ステアリン酸ベリリウム等のステアリン酸塩；イソステアリン酸ナトリウム、イソステアリン酸カリウム、イソステアリン酸マグネシウム、イソステアリン酸カルシウム、イソステアリン酸バリウム、イソステアリン酸アルミニウム、イソステアリン酸亜鉛、イソステアリン酸ニッケル等のイソステアリン酸塩；ペヘニン酸ナトリウム、ペヘニン酸カリウム、ペヘニン酸マグネシウム、ペヘニン酸カルシウム、ペヘニン酸バリウム、ペヘニン酸アルミニウム、ペヘニン酸亜鉛、ペヘニン酸ニッケル等のペヘニン酸塩；モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カリウム、モンタン酸マグネシウム、モンタン酸カルシウム、モンタン酸バリウム、モンタン酸アルミニウム、モンタン酸亜鉛、モンタン酸ニッケル等のモンタン酸塩等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であってもよい。脂肪族ポリエステルがポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体やポリブチレンサクシネートの場合は、特に、ステアリン酸の塩類やモンタン酸の塩類が好適に用いられ、特に、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸亜鉛、モンタン酸カルシウムが好適に用いられる。

【0058】〔脂肪族アルコール〕

本発明で透明核剤として用いる脂肪族アルコールとしては、融点が40℃～300℃の脂肪族モノアルコール及び脂肪族多価アルコールであり、一般式(2)で示される化合物である。

【0059】

【化2】  $X-R-OH$  (2)

(*R*は、炭素原子数が6～40の、飽和若しくは不飽和又は直鎖若しくは分岐若しくは環状の炭化水素基であり、*X*は、水素原子又は水酸基)

脂肪族アルコールの具体例としては、例えば、脂肪族モノアルコール類、脂肪族多価アルコール類、環状アルコール類が挙げられる。例えば、ペンタデシルアルコー

ル、セチルアルコール、ヘプタデシルアルコール、ステアシルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、セリルアルコール、メリシルアルコール等の脂肪酸モノアルコール類；1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジール、1, 8-オクタンジール、1, 9-ノナンジール、1, 10-デカンジール等の脂肪酸多価アルコール類；シクロペンタン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 2-ジオール、シクロヘキサン-1, 4-ジオール等の環状アルコール類等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であつてもよい。脂肪酸ポリエステルがポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体やポリブチレンサクシネートの場合は、脂肪酸モノアル

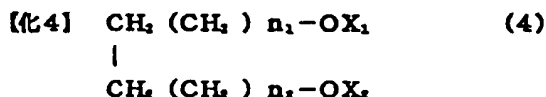
コール類が好適に用いられ、特にステアシルアルコールが好適に用いられる。

【0060】〔脂肪酸カルボン酸エステル〕本発明で透明核剤として用いられる脂肪酸カルボン酸エステルには、融点が40℃～300℃の脂肪酸カルボン酸エステルであり、下記一般式(3)で表される脂肪酸モノカルボン酸エステル、一般式(4)で表されるエチレングリコールモノエステル及びエチレングリコールジエステル、一般式(5)で表されるグリセリンモノエステル、グリセリンジエステル及びグリセリントリエステルが含まれる。

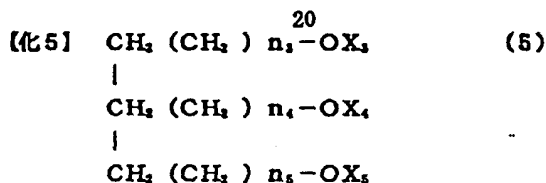
【0061】



【0062】



【0063】



(R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、炭素原子数が10～40の、飽和若しくは不飽和又は直鎖若しくは分岐の炭化水素基であり、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>、X<sub>4</sub>、X<sub>5</sub>は水素原子又は炭素原子数2～40の飽和若しくは不飽和、又は直鎖若しくは分岐のアシル基であり、n<sub>1</sub>、n<sub>2</sub>、n<sub>3</sub>、n<sub>4</sub>、n<sub>5</sub>は、同じであっても異なつてもよく、0～4の整数である。X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>の少なくとも一つは、炭素原子数2～40の飽和若しくは不飽和、又は直鎖若しくは分岐のアシル基であり、X<sub>3</sub>、X<sub>4</sub>、X<sub>5</sub>の少なくとも一つは、炭素原子数1～40の飽和若しくは不飽和、又は直鎖若しくは分岐のアシル基である)

脂肪酸カルボン酸エステルの具体例としては、例えば、ラウリン酸セチルエステル、ラウリン酸フェナシルエステル、ミリスチン酸セチルエステル、ミリスチン酸フェナシルエステル、パルミチン酸イソプロピリデンエステル、パルミチン酸ドデシルエステル、パルミチン酸テトラドデシルエステル、パルミチン酸ペンタデシルエステル、パルミチン酸オクタデシルエステル、パルミチン酸セチルエステル、パルミチン酸フェニルエステル、パルミチン酸フェナシルエステル、ステアリン酸セチルエステル、ペヘニン酸エチルエステル等の脂肪酸モノカルボン酸エステル類；モノラウリン酸グリコール、モノパルミチン酸グリコール、モノステアリン酸グリコール等のエチレングリコールのモノエステル類；ジラウリン酸グリコール、ジパルミチン酸グリコール、ジステアリン酸

グリコール等のエチレングリコールのジエステル類；モノラウリン酸グリセリンエステル、モノミリスチン酸グリセリンエステル、モノパルミチン酸グリセリンエステル、モノステアリン酸グリセリンエステル等のグリセリンのモノエステル類；ジラウリン酸グリセリンエステル、ジミリスチン酸グリセリンエステル、ジパルミチン酸グリセリンエステル、ジステアリン酸グリセリンエステル等のグリセリンのジエステル類；トリラウリン酸グリセリンエステル、トリミリスチン酸グリセリンエステル、トリパルミチン酸グリセリンエステル、トリステアリン酸グリセリンエステル、パルミトジオレイン、パルミトジステアリン、オレオジステアリン等のグリセリンのトリエステル類等が挙げられる。これらは一種類又は二種類以上の混合物であつてもよい。脂肪酸ポリエステルがポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体やポリブチレンサクシネートの場合は、エチレングリコールのジエステル類が好適であり、特にエチレングリコールジステアレートが好適に用いられる。

【0064】〔透明核剤の添加量〕脂肪酸カルボン酸アミド、脂肪酸カルボン酸塩、脂肪酸アルコール、脂肪酸カルボン酸エステルの脂肪酸ポリエステルへの添加量は、脂肪酸ポリエステル100重量部に対して、0.1～10重量部であり、好ましくは、0.1～7重量部、さらに好ましくは0.3～5重量部、最も好ましくは

0.5〜3重量部である。0.1重量部より小さいと、透明核剤としての効果が不十分となる場合があり、逆に10重量部より大きくなると、さらなる透明核剤としての効果は得られなくなるばかりか、外観や物性の変化を来す場合がある。

【0065】【無機添加剤】本発明の製造方法により製造する成形体には、成形体の透明性を損なわない限り、結晶化速度の向上、耐熱性の向上、機械物性の向上、耐ブロッキング性の向上等の諸物性を改善するために無機添加剤を添加することもできる。無機添加剤の具体例としては、例えば、タルク、カオリナイト、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 等が挙げられるが、成形体の透明性を損なわないように適宜、条件（添加量、粒子サイズ）を選択する必要がある。成形体の透明性を保持する為には、一般的に可視光の波長よりも実質的に小さな粒子サイズを選択することが推奨される。より具体的には、耐ブロッキング性の物性改良を目的とした場合、例えば、粒径が1〜50nmの $\text{SiO}_2$ 等が透明性を損なうことなく好適に用いられる。本発明の製造方法において、成形時の金型内での結晶化や生成した成形体の熱処理による結晶化などの成形加工時の結晶化速度をさらに向上させることを目的とした場合、 $\text{SiO}_2$ 成分を10重量%以上含む結晶性の無機物が好ましく、具体的には、タルクTM-30（富士タルク社製）、カオリンJP-100（土屋カオリン社製）、NNカオリンクレ（土屋カオリン社製）、カオリナイトASP-170（富士タルク社製）、カオリンUW（エンゲルハード社製）、タルクRF（富士タルク社製）等が挙げられる。この場合、粒径が小さく、樹脂と熔融混練した場合に凝集することなく良好に分散するものが好適に用いられる。無機添加剤の添加量は、成形体の透明性を極端に損なわな程度の量が好ましく、脂肪族ポリエステル100重量部に対して、30重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下、最も好ましくは1重量%以下が好適である。

【0066】【可塑剤】本発明の製造方法により製造する成形体には、結晶化速度を上げる為、可塑剤を併用することもできる。このような目的に使用される可塑剤は、結晶化速度を上げる機能を有するものであれば特に制限はなく、例えば、フタル酸系化合物等の芳香族化合物であっても、エポキシ系化合物、エステル系化合物等の脂肪族化合物であってもよい。可塑剤の好ましい具体例としては、例えば、アセチルクエン酸トリブチル、ジイソデシルアジベート、ジブチルセバケート、トリアセチン等の脂肪族化合物が挙げられる。可塑剤の添加量は、添加剤の種類によって異なるが、脂肪族ポリエステルの透明性を極端に阻害しない程度の量が好ましく、30重量%以下、好ましくは20重量%以下、より好ましくは10重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下、最も好ましくは1重量%以下が好適である。本発明の製

造方法により製造する成形体には、さらに、成形体の透明性を損なわない限り、各種エラストマー（SBR、NBR、SBS型3元ブロック共重合体熱可塑性エラストマー等）や添加剤（可塑剤、顔料、安定剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤、離型剤、滑剤、染料、抗菌剤）、フィラー（耐衝撃性コア/シェル型粒子、インパクトモディファイアー等）、顔料（メタリック顔料、パール顔料）を目的や用途に応じて適宜使用することができる。

#### 10 【0067】【成形加工法】

（混合・混練・捏和）本発明において、融点からガラス転移温度まで10℃/分の速度で降温したときに結晶を生成しない性質を有する脂肪族ポリエステルと脂肪族カルボン酸アミド、脂肪族カルボン酸塩、脂肪族アルコール及び脂肪族カルボン酸エステルからなる40〜300℃の融点を有する化合物群から選択された少なくとも一種の透明核剤を、混合・混練・捏和して脂肪族ポリエステル組成物を製造する方法は、公知公用の混練技術、例えば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー等で各原料を固体状で混合させたり、又、さらに押出機等を用いてポリマーを溶融させながら混練させる方法を採用することができる。

【0068】（成形）以下に、本発明の目的とする透明性と結晶性を併有する成形体を製造する方法について説明する。本発明は、前述した脂肪族ポリエステル樹脂組成物を成形時、又は成形後に結晶化させる事で、透明性と結晶性を併有する成形体を製造する方法である。成形方法としては、一般に射出成形、押出成形、ブロー成形、インフレーション成形、異形押出成形、射出ブロー成形、真空圧空成形、紡糸等の通常の方法が挙げられるが、本発明で示す樹脂組成物においては、いずれの成形方法にも適応でき、何ら制限はない。本発明では、例えばポリブチレンサクシネートの様な融点からガラス転移温度まで10℃/分の速度で降温した時に結晶を生成する脂肪族ポリエステル（以下脂肪族ポリエステル（A）という）の場合は、通常の成形方法により透明性と結晶性、さらには耐熱性を有する成形体を得ることができる。一方、ポリ乳酸やポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体の様な融点からガラス転移温度まで10℃/分の速度で降温した時に結晶を生成しない脂肪族ポリエステル（以下脂肪族ポリエステル（B）という）の場合は、成形時、又は成形後において、成形体を何らかの方法（例えば、熱処理）で結晶化させる必要がある。脂肪族ポリエステル（B）組成物を成形時、又は成形後に結晶化させる具体例としては、例えば、成形時に該組成物の溶融物を金型内に充填し、金型内でそのまま結晶化させる方法（以下、金型内結晶化法という）、及び該組成物の非晶性の成形体を熱処理する方法（以下、後結晶化法という）を挙げることができる。この金型内結晶化法及び後結晶化法では、成

形体を結晶化する際の最適の温度条件は異なる。

【0069】■ 金型内結晶化法における結晶化の温度条件

金型内結晶化法の場合、金型の設定温度条件は、該組成物の示差走査熱量分析における結晶化開始温度から、結晶化終了温度までの温度範囲が好ましく、結晶化ピークの頂点付近の温度がより好ましい。結晶化開始温度より高い温度では、結晶化速度が著しく小さくなり、生産性、操作性が悪くなったり、さらには結晶化しなくなり、目的とする成形体が得られない場合があり、逆に結晶化終了温度より低い温度では結晶化速度が著しく小さく、目的とする成形体が得られない場合がある。この方法では、金型内の保持時間は、該組成物によっても異なるが、金型内で、成形体が十分に結晶化するにたる時間以上であれば、特に制限はない。

【0070】■ 後結晶化法における結晶化の温度条件  
一方、後結晶化法の場合、金型の設定温度条件は、該組成物のガラス転移温度 ( $T_g$ ) から融点 ( $T_m$ ) までの温度範囲、より好ましくは、( $T_g + 5^\circ\text{C}$ ) から ( $T_m - 20^\circ\text{C}$ )、さらに好ましくは ( $T_g + 10^\circ\text{C}$ ) から ( $T_m - 40^\circ\text{C}$ ) までの温度範囲がよい。設定温度が  $T_m$  より高い場合は、短時間で結晶化させても透明性を損ねたり、形状が歪んだりする場合があり、さらに長時間加熱すると融解する場合がある。逆に  $T_g$  より低い温度では、結晶化速度が著しく小さく、目的とする結晶性の成形体が得られない場合がある。この方法では成形体を熱処理する時間は、組成物により異なるが、成形体が十分に結晶化するに足る時間以上であれば、特に制限されない。

【0071】(透明性と結晶性を併有する成形体を製造する方法の態様) 以下に、本発明に係る、成形体に透明性と結晶性を同時に付与することができる成形体の成形方法の態様を説明する。

■ 射出成形 (金型内結晶化法)

射出成形 (金型内結晶化法) においては、例えば、後述する製造例2で得られたポリ乳酸にエチレンビスラウリン酸アミドを添加し組成物のペレットの熔融物を、結晶化開始温度 ( $135^\circ\text{C}$ ) から結晶化終了温度 ( $65^\circ\text{C}$ ) の温度範囲内に保持された金型内に充填し保持することにより、本発明で目的とする透明性と結晶性を併有する成形体を成形することができる。

【0072】■ 射出成形 (後結晶化法)

射出成形 (後結晶化法) においては、例えば、上記■に示したペレットを用いて金型温度  $20^\circ\text{C}$  で成形して得られた非晶性な成形体を、 $T_g$  ( $59^\circ\text{C}$ ) から  $T_m$  ( $163^\circ\text{C}$ ) の温度範囲内の雰囲気下に保持したり、又は適当な熱媒体と接触させることにより、本発明で目的とする透明性と結晶性を併有する射出成形体を成形することができる。

【0073】■ 押出成形 (後結晶化法)

押出成形 (後結晶化法) においては、例えば、上記■に示したペレットを、一般的なTダイ押出成形機で成形した非晶性のフィルムやシートを、 $T_g$  ( $59^\circ\text{C}$ ) から  $T_m$  ( $163^\circ\text{C}$ ) の範囲内に保持されたオープン (加熱炉) 中や温水中に連続的に通過させ熱処理したり、あるいはバッチ的に熱処理したりすることにより、本発明で目的とする透明性と結晶性を併有するシートやフィルムを成形することができる。

【0074】■ ブロー成形 (後結晶化法)

10 ブロー成形 (後結晶化法) においては、上記■に示したペレットを、一般的なブロー成形機で熔融して金型に充填することにより非晶性な予備成形体を得た後、得られた予備成形体をオープン (加熱炉) 中で加熱した後に、 $T_g$  ( $59^\circ\text{C}$ ) から  $T_m$  ( $163^\circ\text{C}$ ) の範囲内に保持された金型内に入れて、圧力空気を送出してブローすることにより、本発明で目的とする透明性と結晶性を併有するブローボトルを成形することができる。ここで、圧力空気として、高温 [例えば、室温 ( $25^\circ\text{C}$ ) 以上から  $T_m$  ( $163^\circ\text{C}$ ) 以下の温度] のものを用いると、成形体の結晶化に要する時間を短縮することができる。

【0075】■ 真空成形・真空圧空成形 (金型内結晶化法)

上記■と同様な方法により成形した非晶性なフィルムを、一般的な真空成形機により、結晶化開始温度 ( $135^\circ\text{C}$ ) から結晶化終了温度 ( $65^\circ\text{C}$ ) の範囲内に保持された金型内で真空成形又は真空圧空成形することにより、本発明で目的とする透明性と結晶性を併有する成形体を成形することができる。ここで、圧力空気として、高温 [例えば、室温 ( $25^\circ\text{C}$ ) 以上から  $T_m$  ( $163^\circ\text{C}$ ) 以下の温度] のものを用いると、成形体の結晶化に要する時間を短縮することができる。

【0076】■ 真空成形・真空圧空成形 (結晶性フィルムの真空成形)

上記■と同様な方法により成形した結晶性のフィルムを、真空圧空成形することにより、本発明で目的とする透明性と結晶性を併有する成形体を成形することができる。以上のような成形方法により成形して得られた本発明の脂肪族ポリエステル成形体は、結晶性と透明性を併有し、高い耐熱性を有する。

40 【0077】本発明において、脂肪族ポリエステル成形体が透明性を有するということは、厚みが  $1\text{mm}$  の該成形体と新聞を重ねた場合に、該成形体を介して新聞の文字を認識できる程度の透明性を有することを意味し、厚みが  $1\text{mm}$  の該成形体のヘイズが  $30\%$  以下であることを意味する。本発明において、脂肪族ポリエステル成形体が結晶性であるということは、X線回折法により測定された結晶化度が  $10\%$  以上であることを意味する。本発明の製造方法により、結晶化度が  $10\%$  以上であり、厚みが  $1\text{mm}$  においてヘイズが  $30\%$  以下の結晶性 (耐熱性) と透明性を併有する脂肪族ポリエステル成形体が

得られる。本発明の製造方法により、結晶化度が30%以上であっても、厚みが1mmにおいてヘイズが30%以下、さらには、15%以下の結晶性（耐熱性）と透明性を併有する脂肪族ポリエステル成形体が得られる。

【0078】本発明の透明性、結晶性（耐熱性）及び分解性を有する脂肪族ポリエステル成形体は、公知、公用の成形法で得られる射出成形品、フィルム、袋、チューブ、シート、カップ、ボトル、トレー、糸等を包含し、その形状、大きさ、厚み、意匠等に関して何ら制限はない。具体的には、本発明の成形体は、食品包装用袋、食器やフォーク及びスプーン等の食品用の容器やトレイ、乳製品や清涼飲料水及び酒類等用のボトル、ラップフィルム、化粧品容器、ゴミ袋、かさ、テント、防水シート、（粘着）テープ、エアーマット、漂白剤用の容器、液体洗剤類用のボトル、医療器具や医療材料用の容器や包装材、医薬品用容器や包装材、つり糸、魚網、農業用品の容器や包装材及びカプセル、肥料用の容器や包装材及びカプセル、種苗用の容器や包装材及びカプセル、農園芸用フィルム、製品包装用フィルム、オーバーヘッドプロジェクター用フィルム、熱線反射フィルム、液晶ディスプレイ用フィルム等に用いることができる。この他、本発明の方法で得られるフィルムやシートは、紙や他のポリマー等の他の材質のシートと、接着剤や熱融着によるラミネートや貼り合わせ等により、多層構造の積層体とすることもできる。特に、従来、ポリ乳酸やポリ乳酸ブロックとポリブチレンサクシネートブロックを有する共重合体のような透明性に優れている脂肪族ポリエステルの非晶性のフィルムを、例えば、紙等に熱ラミネーションした場合、ラミネーション時の熱により、結晶化し、不透明になるという問題があった。したがって、透明性が要求される用途の場合、熱ラミネーション時の熱処理条件を限定したり、接着剤を用いるラミネーション方法が好ましく用いられ、さらには、透明性と耐熱性を要求される用途の場合は、該樹脂組成物を用いることはできなかった。しかしながら、本発明の透明核剤を含むそれらの樹脂組成物を用いた場合、例えば、透明な非晶性フィルムをそのまま紙等に熱ラミネーションし、紙等への貼り合わせと該組成物の結晶化を同時に行ってもよい。また、一旦熱ラミネーションした積層体をさらに熱処理して結晶化させてもよい。いずれの条件下でも、その透明性を維持し、さらには、耐熱性を付与した積層体を得ることができる。

#### 【0079】

【実施例】以下に製造例、実施例及び比較例等を示し、本発明を詳述する。なお、本出願の明細書における合成例、実施例、比較例、態様等の記載は、本発明の内容の理解を支援するための説明であって、その記載は本発明の技術的範囲を狭く解釈する根拠となる性格のものではない。

#### 【0080】A. 製造例

実施例及び比較例において使用する脂肪族ポリエステルの製造方法を以下に示す。なお、文中に部とあるのはいずれも重量基準である。また、重合体の平均分子量（重量平均分子量Mw）はポリスチレンを標準としてゲルパーミューションクロマトグラフィーにより以下の条件で測定した。

■ 装置：島津LC-10AD

■ 検出器：島津RID-6A

■ カラム：日立化成GL-S350DT-5, GL-S370DT-5

■ 溶媒：クロロホルム

■ 濃度：1%

■ 注入量：20 $\mu$ l

【0081】【製造例1】（ポリマーA（ポリレーラクタイド）の製造）

レーラクタイド100重量部及びオクタン酸第一錫0.01部と、ラウリルアルコール0.03部を、攪拌機を備えた肉厚の円筒型ステンレス製重合容器へ封入し、真空中で2時間脱気した後窒素ガスで置換した。この混合物を窒素雰囲気下で攪拌しつつ200℃で3時間加熱した。温度をそのまま保ちながら、排気管及びガラス製受器を介して真空ポンプにより徐々に脱気し反応容器内を3mmHgまで減圧にした。脱気開始から1時間後、モノマーや低分子量揮発分の留出がなくなったので、容器内を窒素置換し、容器下部からポリマーをストランド状に抜き出してペレット化し、レーラクタイドのホモポリマー（ポリマーA）を得た。収率は78%、重量平均分子量Mwは、13.6万であった。

【0082】【製造例2】（ポリマーB（ポリレー乳酸）の製造）

Dien-Starkトラップを設置した100リットルの反応器に、90%レー乳酸10kgを150℃/50mmHgで3時間攪拌しながら水を留出させた後、錫末6.2gを加え、150℃/30mmHgでさらに2時間攪拌してオリゴマー化した。このオリゴマーに錫末28.8gとジフェニルエーテル21.1kgを加え、150℃/35mmHg共沸脱水反応を行い、留出した水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応器に戻した。2時間後、反応器に戻す有機溶媒を46kgのモレキュラシーブ3Aを充填したカラムに通してから反応器に戻るようにして、150℃/35mmHgで40時間反応を行い、重量平均分子量14.6万のポリ乳酸の溶液を得た。この溶液に脱水したジフェニルエーテル44kgを加え、希釈した後40℃まで冷却して、析出した結晶を濾過し、10kgのn-ヘキサンで3回洗浄して60℃/50mmHgで乾燥した。この粉末を0.5N-HCl12kgとエタノール12kgを加え、35℃で1時間攪拌した後濾過し、60℃/50mmHgで乾燥して、白色粉末のポリ乳酸6.1kg（収率85%）を得た。このポリ乳酸（ポリマーB）の重量平均分子量

Mwは、14.5万であった。

【0083】〔製造例3〕〈コポリマーC（ポリブチレンサクシネート／ポリ乳酸共重合体）の製造〉

1,4-ブタンジオール50.5gとコハク酸66.5gにジフェニルエーテル293.0g、金属錫2.02gを加え、130℃/140mmHgで7時間系外に水を留出しながら加熱攪拌しオリゴマー化した。これに、Dean-Stark trapを取り付け、140℃/30mmHgで8時間共沸脱水を行いその後、モレキュラーシーブ3Aを40g充填した管を取り付け、留出した溶媒がモレキュラーシーブ管中を通して反応器に戻るようし、130℃/17mmHgで49時間攪拌した。その反応マスを600mlのクロロホルムに溶かし、4リットルのアセトンに加え再沈した後、HClのイソプロピルアルコール（以下IPAと略す）溶液（HCl濃度0.7wt%）で0.5時間スラッシングし（3回）、IPAで洗浄してから減圧下60℃で6時間乾燥し、ポリブチレンサクシネート（以下PSBと略す）を得た。このポリマーの重量平均分子量Mwは、11.8万であった。得られたポリブチレンサクシネート80.0gに、製造例2と同様な方法で得られたポリ乳酸120.0g（重量平均分子量Mwは2.0万）、ジフェニルエーテル800g、金属錫0.7gを混合し、再び130℃/17mmHgで20時間脱水縮合反応を行った。反応終了後、製造例2と同様に後処理を行い、ポリブチレンサクシネートとポリ乳酸とのコポリマー188g（収率94%）を得た。このポリブチレンサクシネートとポリ乳酸とのコポリマー（コポリマーC）の重量平均分子量Mwは14.0万であった。

【0084】〔製造例4〕〈コポリマーD（ポリブチレンサクシネート／ポリ乳酸共重合体）の製造〉

ポリブチレンサクシネート40.0g（重量平均分子量Mwは11.8万）、ポリ乳酸160.0g（重量平均分子量Mwは5.0万）を用いた他は、製造例3と同様な方法で行った結果、ポリブチレンサクシネートとポリ乳酸とのコポリマー（コポリマーD）を得た。収率は96%、重量平均分子量Mwは13.6万であった。

【0085】〔製造例5〕〈コポリマーE（ポリブチレンサクシネート／ポリ乳酸共重合体）の製造〉

ポリブチレンサクシネート20.0g（重量平均分子量Mwは11.8万）、ポリ乳酸180.0g（重量平均分子量Mwは10.0万）を用いた他は、製造例3と同様な方法で行った結果、ポリブチレンサクシネートとポリ乳酸とのコポリマー（コポリマーE）を得た。収率は94%、重量平均分子量Mwは14.2万であった。

【0086】〔製造例6〕〈コポリマーF（ポリカブロン酸／ポリ乳酸共重合体）の製造〉

乳酸のかわりに、6-ヒドロキシカブロン酸を用いた他は製造例2と同様な方法で反応を行った結果、ポリカブロン酸（重量平均分子量Mwは15.0万）を得た。次

に得られたポリカブロン酸20.0gとポリ乳酸180.0g（重量平均分子量Mwは10.0万）を用い製造例4と同様な方法で行い、ポリカブロン酸とポリ乳酸とのコポリマー（コポリマーF）を得た。収率は92%、重量平均分子量Mwは15.3万であった。

【0087】〔製造例7〕〈コポリマーG（ポリブチレンサクシネート）の製造〉

1,4-ブタンジオール50.5gとコハク酸66.5gにジフェニルエーテル293.0g、金属錫2.02gを加え、130℃/140mmHgで7時間系外に水を留出しながら加熱攪拌しオリゴマー化した。これに、Dean-Stark trapを取り付け、140℃/30mmHgで8時間共沸脱水を行い、その後、モレキュラーシーブ3Aを40g充填した管を取り付け、留出した溶媒がモレキュラーシーブ管中を通して反応器に戻るようし、130℃/17mmHgで49時間攪拌した。その反応マスを600mlのクロロホルムに溶かし、4リットルのアセトンに加え再沈した後、HClのイソプロピルアルコール（以下IPAと略す）溶液（HCl濃度0.7Wt%）で0.5時間スラッシングし（3回）、IPAで洗浄してから減圧下60℃で6時間乾燥し、ポリブチレンサクシネートのホモポリマー（ポリマーG）を得た。収率は92%、重量平均分子量Mwは11.8万であった。

25 【0088】B. 評価方法

〔物性の評価〕製造例1～7で得た脂肪族ポリエステル樹脂組成物を用いて製造した成形体の物性の評価条件は、以下のとおりである。

■ 透明性（ヘイズ）

30 JIS K-6714に従い、東京電色製Haze Meterを使用して測定した。

■ 結晶化度

X線回折装置（理学電機製、Rint1500型）にて成形後の試験片を測定し、得られたチャートの結晶ピーク面積の総面積に対する比率を求めた。

35 ■ 耐熱性〔ビカット軟化温度（ASTM-D1525）〕

荷重1kgfの条件で成形後の試験片を測定。

■ 結晶化開始温度、結晶化終了温度

40 示差走査熱量分析装置（島津製作所製、DSC-50）にて成形体を一旦熔融した後、10℃/minの条件下で降温した時の結晶化ピークが認められた温度を結晶化開始温度、結晶化ピークが認められなくなった温度を結晶化終了温度とした。

45 ■ ガラス転移温度（Tg）、融点（Tm）

示差走査熱量分析装置（島津製作所製、DSC-50）にて成形体を10℃/minの条件下で昇温した時のゴム状に変わる点をガラス転移点（Tg）、融解ピークの頂点を融点（Tm）とした。

50 【0089】C. 実施例及び比較例



以下の実施例において、成形体を熱処理している場合、金型内結晶化操作で降温時に結晶化している場合は、降温時の結晶化開始温度以下から結晶化終了温度以上である範囲内に設定し、又成形後熱処理操作で昇温時に結晶化している場合は、ガラス転移温度以上から融点以下である温度範囲内に設定した。

【0090】【実施例1-1~1-9】製造例1~6で得られたポリ乳酸あるいは各コポリマーに、各脂肪酸アミドを表-1に示す割合でヘンシェルミキサーで混合後、押出機シリンダー設定温度170~210℃の条件にてペレット化した。該ペレットを180℃/2minで熔融させ、さらに180℃/100kgf/cm<sup>2</sup>/1minでプレスし厚さ150μのフィルムを得た。このフィルムを表-1に示す条件下で熱処理し、そのサンプルの透明性(ヘイズ)と結晶化度を測定した。結果を表-1[表1、表2]に示す。

【0091】【比較例1-1~1-6】透明核剤(脂肪酸カルボン酸アミド)を添加しないことを除いて、実施例1-1~1-9と同様にペレット化しフィルムを得た。このフィルムを表-1[表1、表2]に示す条件下で熱処理し、そのサンプルの透明性(ヘイズ)と結晶化度を測定した。結果を表-1[表1、表2]に示す。

【0092】【実施例2-1~2-6】製造例1~6で得られたポリ乳酸あるいは各コポリマーに、各脂肪酸カルボン酸塩又は脂肪酸アルコール又は脂肪酸カルボン酸エステルを表-2[表3]に示す割合でヘンシェルミキサーで混合後、押出機シリンダー設定温度170~210℃の条件にてペレット化した。該ペレットを180℃/2minで熔融させ、さらに180℃/100kgf/cm<sup>2</sup>/1minでプレスし厚さ150μのフィルムを得た。このフィルムを表2[表3]に示す条件下で熱処理し、そのサンプルの透明性(ヘイズ)と結晶化度を測定した。結果を表-2[表3]に示す。

【0093】【比較例2-1~2-4】透明核剤(脂肪酸カルボン酸塩、脂肪酸アルコール、脂肪酸カルボン酸エステル)を添加しないことを除いて、実施例2-1~2-6と同様に、ペレット化し、フィルムを得た。このフィルムを表-2[表3]に示す条件下で熱処理し、そのサンプルの透明性(ヘイズ)と結晶化度を測定した。結果を表-2[表3]に示す。

【0094】【実施例3-1[射出成形]】製造例2で得られたポリ乳酸100重量部、透明核剤としてエチレンビスラウリン酸アミド1重量%をヘンシェルミキサーで充分に混合した後、押出機シリンダー設定温度170~210℃の条件にてペレット化した。該ペレットを日本製鋼所製J SW-75射出成形機、シリンダー設定温度180~200℃の条件にて熔融し、設定温度30℃の金型に充填し、冷却時間は30秒として1.0mm厚の透明な平滑な平板成形体を得た。この平板の透明性(ヘイズ)は2%、結晶化度は0%、ピカット軟化点は

59℃であった。又、この平板のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は59℃、降温時の結晶化開始温度は135℃、降温時の結晶化終了温度は65℃、融点(T<sub>m</sub>)は163℃であった。この平板を乾燥機中で120℃/5minで熱処理した。得られた平板の透明性(ヘイズ)は7%、結晶化度42%、ピカット軟化点は150℃であった。結果を表-3[表4~表7]に示す。

【0095】【実施例3-2~3-27[射出成形]】ポリマー、透明核剤の種類と添加量を表-3[表4~表7]に示すように変更した以外は、実施例3-1と同様にして行い、それぞれ得られた平板の透明性(ヘイズ)、結晶化度、ピカット軟化点を測定した。結果を表-3[表4~表7]に示す。

【0096】【比較例3-1[射出成形]】透明核剤のエチレンビスラウリン酸アミドを除いた他は実施例1と同様な方法で行った。得られた平板のヘイズ値は2%、結晶化度は0%、ピカット軟化点は59℃であった。この平板を乾燥機中で120℃/5minで熱処理した時の透明性(ヘイズ)は83%、結晶化度は43%、ピカット軟化点は150℃であった。結果を表-3[表4~表7]に示す。

【0097】【比較例3-2~3-7[射出成形]】ポリマー、透明核剤の種類と添加量、乾燥機中での熱処理条件を表-3[表4~表7]に示すように変えた以外は、実施例3-1と同様にして行い、それぞれ得られた平板の透明性(ヘイズ)、結晶化度、ピカット軟化点を測定した。結果を表-3[表4~表7]に示す。

【0098】【実施例4-1[ブロー成形]】ポリマーとして製造例2で得られたポリ乳酸、透明核剤としてエチレンビスラウリン酸アミド1重量%をヘンシェルミキサーで充分に混合した後、押出機シリンダー設定温度170~210℃の条件にてペレット化した。該ペレットを射出ブロー成形機(日精ASB機械製、ASB-50)、シリンダー設定温度180~200℃の条件にて熔融し、設定温度20℃の金型(A)に充填、冷却時間は30秒、2.0mm肉厚の予備成形体(有底バリソン)を得た。得られたバリソンを加熱炉中にてバリソン温度を120℃に加熱し、さらに温度を120℃に保持した金型(B)に入れ、圧力空気の圧力4kgf/cm<sup>2</sup>の条件下で、たて倍率2倍、よこ倍率2倍にし、内容積500mlの容器を得た。得られた容器(厚み0.5mm)の透明性(ヘイズ)は4%(1mm厚のヘイズに換算すると8%)、結晶化度は45%、ピカット軟化点は150℃であった。

【0099】【比較例4-1[ブロー成形]】透明核剤(エチレンビスラウリン酸アミド)を除いた以外は、実施例4と同様な方法で行った。得られた容器(厚み0.5mm)の透明性(ヘイズ)は75%(1mm厚のヘイズに換算すると80%)、結晶化度は43%、ピカット軟化点は150℃であった。

【0100】【比較例4-2（ブロー成形）】バリソン温度を55℃、金型（B）温度を30℃にした以外は、実施例4-1と同様な方法で行った。得られた容器（厚み0.5mm）の透明性（ヘイズ）は1.5%（1mm厚のヘイズ値に換算すると2%）、結晶化度は0%、ピカット軟化点は59℃であった。

【0101】【実施例5-1（押出シート成形）】ポリマーとして製造例1で得られたポリ乳酸、透明核剤としてエチレンビスラウリン酸アミド1重量%をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、押出機シリンダー設定温度170～210℃の条件にてペレット化した。該ペレットをTダイ50mmφ押出機（フロンティア製、ダイ幅400mm）シリンダー設定温度180～200℃の条件にて熔融し、ダイ温度185℃にて透明な0.5mm厚のシートを得た。このシート（厚み0.5mm）の透明性（ヘイズ）は1%（1mm厚のヘイズ値に換算すると2%）、結晶化度は0%であった。さらに、このシートを熱風乾燥機（温度100℃、滞留時間2min）に連続して通過させて熱処理した。得られたシートの透明性は4%（1mm厚のヘイズに換算すると8%）、結晶化度は40%であった。

【0102】【比較例5-1（押出シート成形）】透明核剤のエチレンビスラウリン酸アミドを除いた他は実施例5-1と同様な方法で行った。得られたシートの透明性（ヘイズ）は73%（1mm厚のヘイズに換算すると84%）、結晶化度は38%であった。

【0103】【比較例5-2（押出シート成形）】実施例5-1で得られたシート（厚み0.5mm、ヘイズ値は1%、結晶化度は0%）を熱風乾燥機中で温度55℃で20min間熱処理した。得られたシート（厚み0.5mm）の透明性（ヘイズ）は1%（1mm厚のヘイズに換算すると2%）、結晶化度は0%であった。

【0104】【実施例6-1（インフレーション成形）】製造例4で得られた重合体（ポリブチレンサクシネートとポリ乳酸とのコポリマー）を用い、透明核剤としてステアリン酸アミド1重量%を、ヘンシェルミキサーで十分に混合した後、押出機シリンダー設定温度170～210℃の条件にてペレット化した。該ペレットをインフレーション成形機（川田製作所製、45mmφ）シリンダー設定温度165～180℃の条件にて熔融し、ダイ温度170℃、膨張比（BUR）2.5にて折径250mm、厚み0.05mm、のインフレーションフィルムを得た。このフィルムの透明性（ヘイズ）は0.5%（1mm厚のヘイズに換算すると3%）、結晶化度は0%であった。又、ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）は52℃、降溫時の結晶化開始温度は125℃、降溫時の結晶化終了温度は45℃、融点（T<sub>m</sub>）は163℃であった。さらに、得られたフィルムを温水中（温度85℃、滞留時間2min）で熱処理した。このフィルム（厚み0.05mm）の透明性（ヘイズ）は1.5%（1mm

厚のヘイズに換算すると5%）、結晶化度は36%であった。

【0105】【比較例6-1（インフレーション成形）】透明核剤（ステアリン酸アミド）を除いた以外は、実施例6-1と同方法で行った。得られたシート（厚み0.5mm）の透明性（ヘイズ）は43%（1mm厚のヘイズに換算すると70%）、結晶化度は36%であった。

【0106】【実施例7-1（異型押出成形）】ポリマーとして製造例2で得られたポリ乳酸、透明核剤としてエチレンビスラウリン酸アミド1重量%をヘンシェルミキサーで十分に混合した後、押出機シリンダー設定温度170～210℃の条件にてペレット化した。該ペレットを異型ダイ40mmφ押出機（フロンティア製、ダイ形状は四角の中空）シリンダー設定温度180～200℃の条件にて熔融し、ダイ温度175℃にて押出し、真空装置付サイジングボックス（冷却温度30℃）内で成形し、肉厚0.5mm、外寸法40mm×30mmの中空成形体を得た。この中空体の透明性（ヘイズ）は1.5%（1mm厚のヘイズに換算すると2%）、結晶化度は0%であった。さらに、中空体を熱風乾燥機（温度100℃、滞留時間2min）に連続して通過させて熱処理し、中空体を得た。得られた中空体（厚み0.5mm）の透明性（ヘイズ）は3.5%（1mm厚のヘイズに換算すると8%）、結晶化度は43%であった。

【0107】【比較例7-1（異型押出成形）】透明核剤エチレンビスラウリン酸アミドを除いた他は実施例8と同様な方法で行った。得られたシート（厚み0.5mm）の透明性（ヘイズ）は71%（1mm厚のヘイズに換算すると77%）、結晶化度は42%であった。

【0108】【実施例8-1（真空・圧空成形-1；結晶化させたシートの成形）】

ポリマーとして製造例2で得られたポリ乳酸、透明核剤としてエチレンビスラウリン酸アミド1重量%をヘンシェルミキサーでよく混合した後、押出機シリンダー設定温度170～210℃の条件にてペレット化した。該ペレットをTダイ50mmφ押出機（フロンティア製、ダイ幅400mm）シリンダー設定温度180～200℃の条件にて熔融し、ダイ温度185℃にて厚み0.25mmのシートを得た。このシート（厚み0.25mm）の透明性（ヘイズ）は1.0%（1mm厚のヘイズに換算すると2%）、結晶化度は0%であった。さらに、このシートを熱風乾燥機（温度100℃、滞留時間2min）に連続して通過させて熱処理した。得られたシート（厚み0.25mm）の透明性（ヘイズ）は3.0%（1mm厚のヘイズに換算すると8%）、結晶化度は40%であった。次いで、このシートを長径146mm、短径100mm、深さ30mmの楕円形金型を備えた真空圧空成形機を使用し、加熱温度120℃、保持時間30秒で軟化させ、金型温度60℃に設定した上記楕円形

金型に圧空圧力4kgf/cm<sup>2</sup>で、10秒間真空密着（減圧度50mmHg）させて成形体を得た。成形体の透明性（ヘイズ）は3%（1mm厚のヘイズに換算すると8%）、結晶化度は40%であった。

【0109】〔実施例8-2〔真空・圧空成形-2；非結晶シートを型内で結晶化〕〕実施例8-1で得られた厚み0.25mmのシート（ヘイズ値は1.0%、結晶化度は0%）を用い、長径146mm、短径100mm、深さ30mmの楕円形金型を備えた真空圧空成形機を使用し、加熱温度85℃、保持時間40秒で軟化させ、金型温度を100℃に設定した上記楕円形金型に圧空圧力4kgf/cm<sup>2</sup>で、1分間真空密着（減圧度50mmHg）させて成形体を得た。成形体の透明性（ヘイズ）は4%（1mm厚のヘイズに換算すると9%）、

結晶化度は43%であった。

【0110】〔比較例8-1〕透明核剤（エチレンビスラウリン酸アミド）を除いた以外は、実施例8-2と同様な方法で行った。得られた成形体の透明性（ヘイズ）は73%（1mm厚のヘイズに換算すると82%）、結晶化度は42%であった。

【0111】〔比較例8-2〕金型温度を55℃にした以外は、実施例8-2と同様な方法で行った。得られた成形体（厚み0.25mm）の透明性（ヘイズ）は1%（1mm厚のヘイズに換算すると2%）、結晶化度は0%であった。

【0112】

【表1】

表-1

		実 施 例								
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9
ポリマーの種類	種類	A	B	C	D	B	F	D	D	D
	量 (wt%)	1.0	1.0	0.3	0.1	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5
熱成 処形 理物 前物 の性	結晶化度 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ヘイズ (%/150μ)	1.0	1.1	0.9	1.3	1.0	1.1	1.3	1.3	1.3
熱成 処形 理物 後物 の性	温度 (℃)	100	100	80	80	80	80	80	80	80
	時間 (min)	20	20	10	10	10	10	10	10	10
熱成 処形 理物 後物 の性	結晶化度 (%)	33.6	32.7	26.9	28.1	36.1	35.2	27.7	26.9	30.2
	ヘイズ (%/150μ)	6.5	4.5	3.2	3.1	3.5	3.5	3.3	4.1	3.7

【0113】

45 【表2】

表-1

		比較例					
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6
ポリマーの種類		A	B	C	D	E	F
透明核剤	種類	-	-	-	-	-	-
	量 (wt%)	-	-	-	-	-	-
熱成 処形 理物 前物 の性	結晶化度 (%)	0	0	0	0	0	0
	ヘイズ (%/150μ)	0.7	0.6	0.8	0.7	0.7	1.1
熱条 処件 理 の	温度 (℃)	100	100	80	80	80	80
	時間 (min)	20	20	10	10	10	10
熱成 処形 理物 後物 の性	結晶化度 (%)	45.2	43.3	29.5	27.0	33.2	31.8
	ヘイズ (%/150μ)	65.0	68.0	43.3	38.9	41.7	39.1

【0114】

【表3】

表-2

		実 施 例						比 較 例			
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-1	2-2	2-3	2-4
ポリマーの種類		C	D	E	F	C	C	C	D	E	F
透明 核 剤	種類	P	Q	R	P	O	N	-	-	-	-
	量 (wt%)	1.0	0.5	0.3	1.0	1.0	1.0	-	-	-	-
熱成 処形 理物 前物 の性	結晶化度 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ヘイズ (%/150μ)	0.9	1.3	1.0	1.1	0.9	0.9	0.9	1.3	1.0	1.1
熱条 処件 理 の	温度 (℃)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	時間 (min)	30	30	30	30	30	30	10	10	10	10
熱成 処形 理物 後物 の性	結晶化度 (%)	35.1	28.7	31.2	37.2	36.2	27.8	29.5	27.0	33.2	31.8
	ヘイズ (%/150μ)	3.4	4.6	5.1	4.0	3.2	3.5	43.3	38.9	41.7	39.1

【0115】

【表4】

表-3

		実 施 例									
		3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9	3-10
ポリマーの種類		B	B	A	A	B	C	D	D	E	D
透明 核 剤	種類	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
	量 (wt%)	1.0	0.8	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
熱成 処形 理物 前物 の性	結晶化度 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ヘイズ (%/mm)	2.0	2.0	2.5	2.0	2.0	3.0	3.0	3.0	2.5	3.0
	ビカット 軟化点(℃)	59	59	59	59	59	43	50	50	57	50
熱条 処件 理 の	温度 (℃)	120	110	70	90	80	80	80	80	80	70
	時間 (min)	5	5	10	5	5	5	5	5	5	10
熱成 処形 理物 後物 の性	結晶化度 (%)	42	44	46	41	43	35	33	37	43	37
	ヘイズ (%/mm)	7	9	15	11	11	6	5	6	8	5
	ビカット 軟化点(℃)	150	150	150	150	150	115	124	124	143	124

【0116】

【表5】

表-3 (続き)

		実 施 例									
		3-11	3-12	3-13	3-14	3-15	3-16	3-17	3-18	3-19	3-20
ポリマーの種類		D	D	D	C	C	C	E	E	D	D
透明 枝 剤	種類	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
	量 (wt%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
熱成 処理 物の 性	結晶化度 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ヘイズ (%/mm)	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	2.5	2.5	3.0	3.0
	ビカット 軟化点(℃)	50	50	50	43	43	43	57	57	50	50
熱条 処理 の	温度 (℃)	70	70	70	65	65	65	80	80	70	70
	時間 (min)	5	5	5	5	5	10	15	5	10	10
熱成 処理 後の 性	結晶化度 (%)	29	34	37	32	33	31	36	35	37	36
	ヘイズ (%/mm)	6	6	7	5	6	5	6	6	5	7
	ビカット 軟化点(℃)	124	124	115	115	115	145	145	145	124	124

【0117】

【表6】

表-3 (続き)

		実 施 例									
		1-21	1-22	1-23	1-24	1-25	1-26	1-27	1-28	1-29	1-30
透明 核 剤	ポリマーの種類	D	D	D	D	G	G	G	G	G	G
	種類	P	Q	R	S	K	I	G	A	N	F
	量 (wt%)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
熱成 処理 物の 性	結晶化度 (%)	0	0	0	0	35	34	36	37	32	36
	ヘイズ (%/mm)	3.0	3.0	3.0	3.0	27	25	23	26	29	24
	ビカット 軟化点(℃)	50	50	50	50	110	110	110	110	110	110
熱成 処理 の	温度 (℃)	80	80	90	90	-	-	-	-	-	-
	時間 (min)	5	5	5	5	-	-	-	-	-	-
熱成 処理 物の 性	結晶化度 (%)	35	35	37	37	-	-	-	-	-	-
	ヘイズ (%/mm)	9	8	9	8	-	-	-	-	-	-
	ビカット 軟化点(℃)	124	124	124	124	-	-	-	-	-	-

【0118】

【表7】



表-3 (続き)

		実施例 比較例							
		3-31	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7
ポリマーの種類		G	B	B	A	C	D	E	G
透明核剤	種類	Q	-	A	-	-	-	-	-
	量 (wt%)	1.0	-	1.0	-	-	-	-	-
熱成形 処理物の 性	結晶化度 (%)	36	0	0	0	0	0	0	37
	ヘイズ (%/1mm)	28	2.0	2.0	2.0	3.0	3.0	2.0	89
	ビカット 軟化点(℃)	110	59	59	59	43	50	57	110
熱成形 処理の 条件	温度 (℃)	-	120	50	70	90	80	80	-
	時間 (min)	-	5	20	10	10	10	10	-
熱成形 処理後 物の性	結晶化度 (%)	-	43	0	44	33	37	43	-
	ヘイズ (%/1mm)	-	83	2	81	70	75	77	-
	ビカット 軟化点(℃)	-	150	59	150	115	124	143	-

【表の見方】表-1～表-3 [表1～表7] 中の各記号は、以下のとおりである。

■ ポリマー

ポリマーあるいはコポリマーは、製造例1～7で得られたポリマー (A～F) を示す。

■ 透明核剤

- A エチレンビスラウリン酸アミド  
 B エチレンビスオレイン酸アミド  
 C エチレンビスカプリン酸アミド  
 D m-キシリレンビスステアリン酸アミド  
 E m-キシリレンビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド  
 F パルミチン酸アミド  
 G ステアリン酸アミド、  
 H エルカ酸アミド  
 I ベヘニン酸アミド  
 J リシノール酸アミド  
 K ヒドロキシステアリン酸アミド  
 L N-オレイルパルミチン酸アミド

- M N-ステアリルエルカ酸アミド  
 N エチレングリコールジステアレート  
 O ステアリルアルコール  
 P ステアリン酸Na  
 35 Q ステアリン酸K  
 R ステアリン酸Zn  
 S モンタン酸Ca  
 T オレイン酸アミド

【0119】

- 40 【発明の効果】本発明により、透明性と結晶性（耐熱性）を併せ有するポリ乳酸、ポリ乳酸/ポリブチレンサクシネート共重合体、ポリブチレンサクシネート等の脂肪族ポリエステルからなる成形体を提供することができる。本発明により、脂肪族ポリエステルからなる成形体  
 45 に、高い透明性（透明性と逆相関するヘイズ値に換算すると、1mm厚のヘイズ値が30%以下）と高い結晶性（例えば、30%以上）を同時に付与することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 孝行  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72)発明者 北原 泰広  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

05

(72)発明者 鈴木 和彦  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内

(72)発明者 味岡 正伸  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
東圧化学株式会社内